PAT-NO:

JP411265693A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11265693 A

TITLE:

THIN BATTERY

PUBN-DATE:

September 28, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAHATA, TOSHIYUKI

N/A

KATO, IKUO

N/A

YANAI, MASAHIRO

N/A

FUJII, TOSHISHIGE

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

RICOH CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP10085031

APPL-DATE: March 16, 1998

INT-CL (IPC): H01M002/02, H01M002/08, H01M010/38, H01M010/40

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED. To make the sealing perfect and facilitate the mounting by packaging a battery element consisting of a positive electrode and negative electrode layered through a solid electrolyte and contained in a facing with a synthetic resin film.

SOLUTION: It is preferred to perfectly package at least four surfaces of a battery element excluding the surface where a terminal part is present with a synthetic resin film, so that the contamination of a sealed part by an electrolyte and the slippage of the battery element in use can be efficiently prevented, and the battery can be smoothly inserted to a bag-like facing material. It is preferred to set the thickness of the battery element to 0.3-30 mm and the thickness of the synthetic resin film to 2-100

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

6/15/06, EAST Version: 2.0.3.0

# (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平11-265693

(43)公開日 平成11年(1999)9月28日

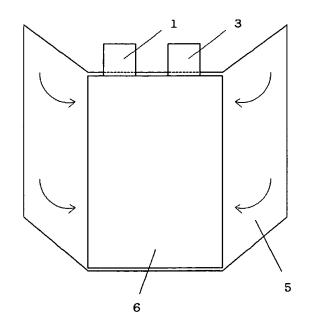
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	FΙ				
H01M	2/02		H01M	2/02	F	ζ.	
	2/08			2/08	F	ζ .	
	10/38		1	0/38			
10/40			10/40		В		
				2	Z		
			審査請求	未蘭求	請求項の数12	FD (全	12 頁)
(21)出願番号		<b>特顧平10-85031</b>	(71)出顧人	0000067	47		
				株式会社	生リコー		
(22)出願日		平成10年(1998) 3月16日	定10年(1998) 3月16日 東京都大田区中馬込1丁目3番6				号
			(72)発明者	加幡 和	利幸		
				東京都	大田区中馬込17	「目3番6∮	身 株式
				会社リン	コー内		
			(72)発明者	加藤	幾雄		
				東京都	大田区中馬込17	「目3番6·F	身 株式
				会社リ:	コー内		
			(72)発明者	谷内	<b>将浩</b>		
				東京都	大田区中馬込17	「目3番6 <del>1</del>	号 株式
				会社リン	コー内		
			(74)代理人	弁理士	友松 英爾	(外1名)	
						最終	頁に続く

# (54) 【発明の名称】 薄型電池

# (57)【要約】

【課題】 固体電解質を用いた偏平型電池において、封 止が完全でかつ実装の容易な薄型電池の提供。

【解決手段】 固体電解質を介して正極と負極を積層し た電池要素6が外装中に含有されている偏平型電池にお いて、前記電池要素を合成樹脂フィルムにより包まれて いることを特徴とする偏平型電池。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質を介して正極と負極を積層し た電池要素が外装中に含有されている偏平型電池におい て、前記電池要素が合成樹脂フィルムにより包まれてい ることを特徴とする偏平型電池。

【請求項2】 請求項1記載の偏平型電池において、端 子部の存在する面を除いた電池要素の少なくとも4面が 完全に合成樹脂フィルムで包まれていることを特徴とす る偏平型電池。

【請求項3】 請求項1または2記載の偏平型電池にお 10 いて、電池要素の厚みが0.3~30mmであることを 特徴とする偏平型電池。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の偏平型電池 において、合成樹脂フィルムの厚みが2~100μmで あることを特徴とする偏平型電池。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の偏平型 電池において、電池要素を覆っている合成樹脂フィルム の長さが、電池要素周縁部の長さの100~300%で あることを特徴とする偏平型電池。

【請求項6】 請求項1、2または3記載の偏平型電池 20 において、合成樹脂フィルムの厚みが10~100μm で、電池要素を覆っている合成樹脂フィルムの長さが、 電池要素周縁部の長さの100~175%であることを 特徴とする偏平型電池。

【請求項7】 請求項1、2または3記載の電池におい て、合成樹脂フィルムの厚みが2~25 mmで、電池要 素を覆っている合成樹脂フィルムの長さが、電池要素周 縁部の長さの150~300%であることを特徴とする 偏平型電池。

【請求項8】 請求項6または7記載の電池要素を覆っ 30 ている合成樹脂フィルムの外側の端部が接着テープによ り接着されていることを特徴とする偏平型電池。

【請求項9】 請求項1~8記載のいずれかの偏平型電 池において、合成樹脂フィルムの電解質に対する膨潤率 が20%以下であることを特徴とする偏平型電池。

【請求項10】 請求項9記載の合成樹脂フィルムがポ リエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂、ポリエステ ル、ポリイミドおよびポリクロロビニリデンよりなる群 から選ばれた少なくとも1種の合成樹脂で形成されたも のであることを特徴とする偏平型電池。

【請求項11】 請求項1~10記載のいずれかの偏平 型電池の封止が、ホットメルト樹脂により行われること を特徴とする偏平型電池。

【請求項12】 請求項11記載の偏平型電池において 偏平型電池の外装材が、ホットメルト樹脂/金属/耐熱 性樹脂の各層からなるラミネートフィルムであることを 特徴とする偏平型電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

た偏平型電池に関する。

[0002]

【従来技術】近年の電子機器の小型化、軽量化の進歩は 目覚ましいものがあり、とりわけOA分野においては、 デスクトップ型からラップトップ型、ラップトップ型か らノートブック型へと小型化、軽量化している。加え て、電子手帳、電子スチルカメラなどの新しい小型電子 機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、 フロッピーディスクの小型化に加えてメモリーカードの 開発が進められている。このような電子機器の小型化、 軽量化の波の中でこれらの電力を支える電池にも高エネ ルギー密度、高出力等の高性能化が要求されている。電 池の形状においても従来からある円筒形のものから機器 の形状に合わせることができる角型電池が種々開発さ れ、さらにはより薄い偏平型電池が開発されている。こ の偏平型電池は一般にポリマー電池と呼ばれ、電解質に 固体電解質を用いており、液もれがないなど高い信頼性 を持ち、形状も多くのものが外装にフィルムを用いてい るため、従来の電池よりもさらに薄く、軽量であり、使 用機器に合わせて自在に作製できるなどのメリットを有 している。これらの偏平型電池の多くは、負極にリチウ ム、リチウム合金、あるいは炭素材料を用い、3 V以上 の電圧を有している。これら負極材料は、水、酸素、窒 素等と反応し、特に水との反応においては、可燃性の水 素を発生させて非常に危険である。そのため電池の封止 は完全である必要があるが、偏平型電池の封止には多く の場合、ホットメルト樹脂によるラミネートを行ってい るが、封止部に電解質が残存すると封止は大変弱くなっ てしまう。

2

【0003】特開昭60-148050にはホットメル ト樹脂に比較的悪い環境でも接着力の強いアイオノマー 樹脂を用いる薄型電池が開示されている。しかしなが ら、電解液であればアイオノマー樹脂を用いれば封止部 に電解液があってもかろうじて封止は可能であるが、固 体電解質が封止部にあれば、封止は完全に行うことはで きない。特に従来のように集電体を兼ねる外装金属ホイ ルの上に電極活物質/固体電解質を順次積層する工程で の端子部の汚染は大変起こりやすい。これは固体電解質 の多くが粘着性であり、接触した工具、ロボット等が固 体電解質で汚染し、さらに汚染した工具、ロボットが封 止部を汚染させる悪循環を生じる。汚染した固体電解質 を溶剤等により洗い流したり、拭き取る方法も考えられ てはいるが、完全に固体電解質を除去することは大変難 しく、封止部の信頼性は非常に低いものとなり、薄型電 池をわずかに屈曲するだけで封止部の信頼性はさらに大 きく低下してしまう。封止部にあらかじめマスキングを 施し、電極活物質/固体電解質を積層した後マスキング を取り除くことも考えられるが、電池要素の厚みが薄い うちは効果があるものの薄型電池の容量を大きくするた 【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質を用い 50 めに電池要素の厚みが厚くなるとマスキングを取り除く

10

時あるいは封止の前に封止部の汚染が起こりやすく封止 部の信頼性はやはり低くなる。特開平3-15150に は外装に電解質が高分子固体電解質であり、電極を複数 積層して電池要素をポリエチレン/A1/ポリエチレン テレフタレートのラミネートフィルムで封止した薄型電 池が開示されている。しかしながら、この場合も、外装 が金属ホイルに代ってラミネートフィルムを用いただけ のことで、封止部を汚染させないという根本的な解決に はならない。また、電極を複数積層して電池要素が厚く なると薄型電池の実装時、あるいは使用時に電池要素の ずれが生じ易く、電池性能が低下するのみでなく、最悪 の場合、短絡等による重大な事故につながる恐れがあ る。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、固体 電解質を用いた偏平型電池において、封止が完全でかつ 実装の容易な薄型電池を提供することにある。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を 重ねた結果、固体電解質を介して正極と負極を積層した 20 電池要素が外装中に含有されている偏平型電池におい て、前記電池要素を合成樹脂フィルムにより包むことに より電解質による封止部の汚染を極めて低くすることが でき、また薄型電池の実装時、あるいは使用時に電池要 素のずれが生じることがない安全な薄型電池を容易に作 製することができることを見い出し本発明に至った。本 発明の薄型電池の電池要素を合成樹脂フィルムで包む形 態としては端子部を除くすべての面を包むことが封止部 の汚染を確実になくすことができるのであるが、生産性 を考えれば、端子の存在する面を除いて電池要素を包む 30 ことが好ましく、最も効率よく、本発明の効果を得るた めには、電池要素の端子部の存在する面を除いた少なく とも4面が完全に合成樹脂フィルムで包まれていること が好ましい。これは、封止部の汚染をさせる部分は積層 した電池要素のうち、固体電解質が露出する側面および 面積の広い電極外側面であるためである。合成樹脂フィ ルムを掴むことでロボットあるいは工具の電解質による 汚染を防ぐことができ、特に角形電池ケース、あるいは 袋状の外装に積層した電池要素を挿入する際においても スムーズにかつ封止部を汚染することなく挿入すること ができる。本発明の薄型電池において電池要素の端子部 の存在しない少なくとも4面、好ましくは5面を完全に 合成樹脂フィルムで包むことには、電池要素よりも幅広 い合成樹脂フィルムで包むことあるいは電池要素よりも 幅広い合成樹脂フィルムで包み、はみ出した合成樹脂フ ィルムを内側に折り曲げることも当然含まれる。また、 一般に合成樹脂フィルムは幅広い箔の形態であるが、電 池要素を包む際に屈曲する部分を折り曲げていたり、筒 状、箱状に継ぎ目なく加工してもよい。

当然発揮できるものであるが、好ましくは電池要素の厚 みが0.3mm以上であり、薄型電池の形状を生かすな ら厚さは0.5mm以上、好ましくは0.5mm~50 mm、特に好ましくは1mm~30mmである。電池要 素の厚みがO.3mm以下であると電池全体の厚みに占 める合成樹脂フィルムの割合が大きくなり、薄型電池の エネルギー密度を低下させてしまうためである。合成樹 脂フィルムの厚みとしては2~100µm、好ましくは  $5\sim70\mu$ m、さらに好ましくは $10\sim50\mu$ mであ る。合成樹脂フィルムの厚みが2 μm未満では合成樹脂 フィルムの強度が弱く、破けやすいため、固体電解質に よる封止部の汚染が生じる確率が高くなる。合成樹脂フ ィルムの厚みが100 μm以上では電池全体の厚みに占 める合成樹脂フィルムの割合が大きくなり、薄型電池の エネルギー密度が低下し、また合成樹脂フィルムの柔軟 性が乏しくなるため、電池要素を効率よく包むことが難 しくなる。

【0007】本発明の薄型電池における合成樹脂フィル ムの長さとしては電池要素周縁部の長さの100~30 0%である。合成樹脂フィルムの長さが電池要素周縁部 の長さの100%未満では電池要素を完全に包むことが できず、300%を超えると合成樹脂フィルムの体積が 大きくなり、薄型電池のエネルギー密度を低下させてし まう。本発明の薄型電池における電池要素の合成樹脂フ ィルムでの包み方としては、電池要素の種類、形状ある いは厚さ等、外装材の種類、形状あるいは厚さ等を考慮 して、より適した包み方を選択できる。また、電池要素 を覆っている合成樹脂フィルムは、その厚みが10~1 00μmでは、合成樹脂フィルムの長さは、電池要素周 縁部の長さの100%~175%が好ましく、より好ま しくは120~150%であるようにすることにより薄 型電池のエネルギー密度を低下させることなく、本発明 の効果を実現することができる。この場合、電池要素を 包んだ合成樹脂フィルムの外側の端部は接着しているこ とが好ましく、具体的には接着テープにより固定してい ることが好ましい。10~100μmの合成樹脂フィル ムはそれ自身の強度が高く、自立性があるため何周にも わたり合成樹脂フィルムを巻くよりもこのような接着テ ープにより固定する形態をとる方が処理が簡便で、薄型 電池のエネルギー密度を下げないためにも好ましい。電 池要素を覆っている合成樹脂フィルムの厚みが2~25 μmでは、好ましくは、合成樹脂フィルムの長さが、電 池要素周縁部の長さの150%~300%であることが 薄型電池のエネルギー密度を低下させることなく、本発 明の効果を実現することができ、好ましい。この場合、 電池要素を包んだ合成樹脂フィルムの外側の端部は接着 テープあるいは熱溶融により接着、または重なった合成 樹脂フィルム間の静電力を利用して固定することができ

【0006】本発明の効果は、超薄型の電池においても 50 【0008】本発明の偏平型電池に用いる合成樹脂フィ

ルムは固体電解質に対する合成樹脂フィルムの膨潤率が 20%以下、好ましくは15%以下であることが好まし い。膨潤率が20%を超えると合成樹脂フィルムの強度 が弱くなり、破れやすくなるばかりでなく膨潤により合 成樹脂フィルムが電池要素を覆っている力が小さくなる ので、電池要素の位置ずれ、合成樹脂フィルムのめくれ が生じて封止部の汚染あるいは短絡等の事故が起こりや すくなる。合成樹脂フィルムの材質は、固体電解質の種 類、電池形状により適宜選択されるものであるが、ポリ エチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂、ポリエステ ル、ポリイミド、ポリクロロビニリデンが固体電解質に 対する合成樹脂フィルムの膨潤率が低く好ましい。ま た、合成樹脂フィルムは前記樹脂の異なる種類を組み合 わせて作製した積層フィルムであってもよい。

【0009】本発明の薄型電池の外装としては、金属 缶、金属フィルム、金属箔を含有したラミネートフィル ム等について使用可能であるが流動性のない固体電解質 の特徴を生かして薄く、軽量にできる金属フィルム、金 **屋箔を含有したラミネートフィルムが好ましく、高分子** 固体電解質等の柔軟性を生かし、軽量化が可能な金属箔 20 を含有したラミネートフィルムが特に好ましい。封止の 方法としては、かしめ、溶接等電池で一般的に用いられ る封止方法をとることも可能であるが、好ましくは接着 剤、ホットメルト樹脂による封止が、封止部の厚みを厚 くすることなく、確実に行うことができるため好まし く、特にホットメルト樹脂によるいわゆるヒートシール が簡便に封止を行うことができ、封止部も比較的柔軟な ため、柔軟性のある薄型電池を作製することができ好ま しい。最も好ましい外装材としては、ホットメルト樹脂 /金属/耐熱性樹脂の各層からなるラミネートフィルム 30 があげられる。このときホットメルト樹脂としては、ポ リエチレン、ポリプロピレン、およびこれらの変性体、 金属としてはA1、Cu、Ni等が例示できるが、A1 が加工性の面で最も好ましく、耐熱性樹脂としては、ポ リエステル、ポリイミドが例示でき、とくにポリエステ ルが最も好ましい。

【0010】本発明の薄型電池に用いる固体電解質とし ては、無機系固体電解質、高分子固体電解質の双方を使 用することができるが、充放電に伴う電極活物質の体積 変化を吸収でき、室温付近でのイオン伝導度が高く、電 40 極界面との抵抗の小さい高分子固体電解質が好ましい。 無機系固体電解質としてはAgCI、AgBr、Ag I、LiIなどの金属ハロゲン化物、RbAg4I4、R bAg4 I4CN等があげられる。高分子固体電解質とし ては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサ イド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、 フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重 合体等をポリマーマトリックスとして電解質塩をポリマ ーマトリックス中に溶解した複合体、あるいはこれらの ゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウ 50 ートを意味し、(メタ)アクリロイル基は、アクリロイ

ンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト 化した高分子固体電解質あるいは高分子量重合体に電解 液を含有させたゲル状高分子固体電解質を挙げることが できるが、特にゲル状高分子固体電解質がイオン伝導度 が高く、電極との界面抵抗を小さくすることができ好ま

【0011】ゲル状高分子固体電解質としては熱可塑性 高分子に電解液を含有させたものあるいは重合性モノマ ーを重合させた重合体、および電解質塩と非水溶媒から 10 なる電解液から構成されるものあるいはこれらの複合体 を用いることができる。熱可塑性高分子としては、ポリ アクリロニトリル、ポリメタクリレート、ポリフッ化ビ ニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレ ンとの重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレ ンオキシド等のポリアルキレンオキサイド、および上記 高分子の共重合体を挙げることができ、特にポリアクリ ロニトリル、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキサ イド、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンと の共重合体がイオン伝導性が高く好ましい。熱可塑性高 分子は1種類で用いても良いが、2種以上の混合物であ っても良い。

【0012】本発明に用いるゲル状固体電解質の重合性 モノマーとしては、その分子内に酸素原子、窒素原子、 イオウ原子等の炭素以外のヘテロ原子を含むものであ る。これらのヘテロ原子を含有する重合性化合物に電解 質塩を溶解、あるいは重合性化合物を非水電解液に溶解 させ、重合反応させて得られる固体電解質においてはそ の炭素以外のヘテロ原子は電解質塩のイオン化を促進さ せ、ゲル状固体電解質のイオン伝導性を向上させるとと もに、ゲル状固体電解質の強度を向上させる働きもある と考えられる。

【0013】以下、本発明で用いる重合性モノマーにつ いて詳細に説明する。本発明で用いる重合性モノマーの 種類は特に制約されず、熱重合および活性光線重合など の重合反応を生起して得るものが包含されるが、特に活 性光線による光重合性を示すものが好ましい。熱重合反 応としては、ウレタン化反応の他、エポキシ基やアクリ レート基による重合反応等が挙げられるが、ウレタン化 反応が好ましい。

【0014】活性光線重合反応としては、不飽和カルボ ン酸エステル、ポリエン/ポリチオール混合物および架 橋性マクロマー (有機シラン、ポリイソチアナフテン 等)による重合反応が挙げられるが、好ましくは、不飽 和カルボン酸エステル、ポリエン/ポリチオール混合物 による反応である。以下、特に電解液中の重合反応とし て優れている不飽和カルボン酸エステルの重合反応、ポ リエン/ポリチオール混合物の重合反応、ポリウレタン 化反応について詳述する。なお、本明細書における(メ タ) アクリレートは、アクリレートまたはメタアクリレ

ル基またはメタアクリロイル基を意味する。

【0015】本発明の固体電解質を得るための重合反応 は、電解質の熱分解を避けるために低温プロセスである 活性光線重合反応が好ましい。活性光線重合性化合物と しては (メタ) アクリレートや、ポリエンとポリチオー ルとの組合せ等が挙げられる。(メタ)アクリレートと しては単官能および多官能の (メタ) アクリレートが挙 げられる。

【0016】単官能の(メタ)アクリレートを用いたポ リマーマトリックスは電解質塩を介したイオン架橋によ り不融であるが、多官能の(メタ)アクリレートと架橋 することにより安定性は増し、好ましい。単官能アクリ レートとしては、アルキル(メタ)アクリレート〔メチ ル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレー ト、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート等〕、脂 環式(メタ)アクリレート〔テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート等〕、ヒドロキシアルキル(メ タ)アクリレート(ヒドロキシエチルアクリレート、ヒ ドロキシプロピルアクリレート等〕、ヒドロキシポリオ キシアルキレン (オキシアルキレン基の炭素数は好まし\*20  $CH_2 = CHCOO(CH_2CHO)_n R_2$ 

\*くは1~4) (メタ) アクリレート (ヒドロキシポリオ キシエチレン (メタ) アクリレート、ヒドロキシポリオ キシプロピレン (メタ) アクリレート等〕 およびアルコ キシ(アルコキシ基の炭素数は好ましくは1~4)(メ タ) アクリレート (メトキシエチルアクリレート、エト キシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレー ト等〕が挙げられる。

8

【〇〇17】多官能(メタ)アクリレートの例として は、「UV、EB硬化技術」〔(株)総合技術センター 発行〕142頁~152頁記載の光重合性モノマーおよ び光重合性プレポリマーのうち3官能以上のモノマー、 プレポリマー (トリメチロールプロパントリ (メタ) ア クリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アク リレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アク リレート等〕が好ましい。

【0018】アクリレートのうち、下記に示す一般式 (1)で表わされる分子量500未満の化合物および一 般式(2)で表わされる構造のものが特に好ましい。 [0019]

(式中、R1は水素原子またはメチル基、R2は炭化水素 基または複素環を含む基、nは1以上の整数を表わ す。)

> $ch_{a} = ccoor_{a}$ R<sub>3</sub>

**%**【0020】 【化2】

R₁

Ж

..... (2)

(式中、R3は水素原子またはメチル基、R4は複素環を 30★レート、ブチルプロピレングリコールアクリレート 含む基を表わす。)

【0021】前記一般式(1)において、R2は炭化水 素基または複素環を含む基を示すが、この場合、炭化水 素基としては、脂肪族系および芳香族系のものが含まれ る。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチ ル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等の炭素数 1~10のアルキル基、好ましくは1~5のアルキル基 が挙げられる。また、芳香族炭化水素基としては、フェ ニル、トリル、キシリル、ナフチル、ベンジル、フェネ チル等が挙げられる。複素環を含む基としては、酸素、 窒素、硫黄等のヘテロ原子を含む各種の複素環基が包含 され、このようなものとしては、例えば、フルフリル、 テトラヒドロフルフリル等が挙げられる。

【0022】前記一般式(1)で示されるアクリレート の具体例としては例えば、アルキルエチレングリコール アクリレート(メチルエチレングリコールアクリレー) ト、エチルエチレングリコールアクリレート、プロピル エチレングリコールアクリレート等〕、フェニルエチレ ングリコールアクリレート、アルキルプロピレングリコ

等)、複素環を有するアルキレングリコールアクリレー ト〔フルフリルエチレングリコールアクリレート、テト ラヒドロフルフリルエチレングリコールアクリレート、 フルフリルプロピレングリコールアクリレート、テトラ ヒドロフルフリルプロピレングリコールアクリレート 等〕が挙げられる。一般式(1)で表わされるこれらの アクリレートの分子量は通常500未満であるが、30 〇以下がより好ましい。分子量が500以上のアクリレ ートでは得られる固体電解質から非水溶媒が渗出しやす 40 V).

【0023】一般式(2)で示される(メタ)アクリレ ート中に含まれる複素環は特に限定はされない。この場 合、複素環を含む基としては、酸素、窒素、硫黄等のへ テロ原子を含む複素環の残基、例えば、フルフリル基、 テトラヒドロフルフリル基等が挙げられる。前記一般式 (2)で示される(メタ)アクリレートとしては、例え ば、フルフリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフ ルフリル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これら のうち、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフ ールアクリレート〔エチルプロピレングリコールアクリ★50 リルアクリレートが好ましい。一般式(1)あるいは

(2)で表わされる化合物は単独で使用しても良いが、 2種類以上を混合して使用することもできる。

【0024】前記一般式(1)あるいは(2)で示され る化合物には、多官能不飽和カルボン酸エステルを併用 することにより、弾性率、イオン伝導度とも理想的な固 体電解質を得ることができる。多官能カルボン酸エステ ルとしては、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する ものが挙げられる。このものの好ましい具体例として は、「UV、EB硬化技術」〔(株)総合技術センター 発行〕142頁~152頁記載の光重合性モノマーおよ 10 び光重合性プレポリマーのうち2官能以上のモノマー、 プレポリマー (ジエチレングリコールジ (メタ) アクリ レート、ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、トリ メチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペン タエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等〕が挙 げられるが、3官能(メタ)アクリレートが、保液性、 イオン伝導度、強度にすぐれた固体電解質を与える点で 最も好ましい。

【0025】一般式(1)および(2)で示される化合物、またはこれを主成分とする不飽和カルボン酸エステ 20ルの使用割合は、非水電解液に対して50重量%以下、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~30重量%が良い。この範囲外では、固体電解質のイオン伝導度および強度が低下する。

【0026】一般式(1)および(2)の化合物に多官能不飽和カルボン酸エステルを併用する場合、その多官能不飽和カルボン酸エステルの添加量は、非水電解液に対して4重量%以下、好ましくは0.05~2重量%であり、特に3官能不飽和カルボン酸エステルを併用する場合には、2重量%以下、好ましくは0.05~0.5 30重量%という少量の添加で、イオン伝導度や強度の点ですぐれた固体電解質を得ることができる。

【0027】このような多官能不飽和カルボン酸エステ ルの併用により、イオン伝導度や強度の点でよりすぐれ た固体電解質を得ることができる。また、多官能不飽和 カルボン酸エステルの併用量が多すぎると、得られる固 体電解質は粘弾性体としての性状を示さず、柔軟性に欠 け、特に外部応力に対してクラックを生じやすくなる。 【0028】一般式(1)および(2)で示される化合 物、またはこれを主成分として含む不飽和カルボン酸エ 40 ステルの重合開始剤としては、カルボニル化合物、ベン ゾイン類 (ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベ ンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテ ル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソ ブチルエーテル、αーメチルベンゾイン、αーフェニル ベンゾイン等)、アントラキノン類(アントラキノン、 メチルアントラキノン、クロルアントラキノン等)、そ の他の化合物 (ベンジル、ジアセチル、アセトフェノ

10

ン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーメート等)、硫黄化合物(ジフェニルスルフィド、ジチオカーバメート等)、多縮合環系炭化水素のハロゲン化物(αークロルメチルナフタリン等)、色素類(アクリルフラビン、フルオレセン等)、金属塩類(塩化鉄、塩化銀等)、オニウム塩類(P-メトキシベンゼンジアゾニウム、ヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニルアイオドニウム、トリフェニルスルフォニウム等)などの光重合開始剤が挙げられる。これらは単独でも、あるいは2種以上の混合物としても使用できる。

【0029】好ましい光重合開始剤は、カルボニル化合物、硫黄化合物およびオニウム塩類である。必要により熱重合開始剤(アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、エチルメチルケトンベルオキシド等)を併用することができるし、また、ジメチルアニリン、ナフテン酸コバルト、スルフィン酸、メルカプタン等の重合開始剤も併用できる。

【0030】さらに増感剤、貯蔵安定剤も必要により併用できる。増感剤および貯蔵安定剤の具体例としては、「UV、EB硬化技術」〔(株)総合技術センター発行〕158頁~159頁記載の増感剤、貯蔵安定剤のうち、前者としては、尿素ニトリル化合物(N,Nージ置換-P-アミノベンゾニトリル等)、燐化合物(トリーn-ブチルホスフィン等)が好ましく、後者としては、第4級アンモニウムクロライド、ベンゾチアゾール、ハイドロキノンが好ましい。

【0031】重合開始剤の使用量は、全不飽和カルボン酸エステルに対し、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%である。この範囲外では適度な反応性が得られない。増感剤および貯蔵安定剤の使用量は、全不飽和カルボン酸エステル100重量%に対し、通常0.1~5重量%である。

【0032】本発明による電解液の固体化は、前記した一般式(1)または(2)で示される化合物またはこれを主成分とする不飽和カルボン酸エステルを含む非水電解液を密封容器に注入するか、あるいは支持体(例えばフィルム、金属、金属酸化物、ガラス、電極等)にコーティングした後、熱または活性光線で重合することにより達成される。活性光線としては、通常、光、紫外線、電子線、X線が使用できる。これらのうち、好ましくは、100~800 n mの波長を主波長とする活性光線である。

【0033】ポリエン/ポリチオールの混合物の重合反応は基本的には次式のとおりである。

[0034]

【化3】

 $RSH \rightarrow RS \cdot + H$ 

 $RS + CH_2 = CH - CH_2 R' \rightarrow RS - CH_2 - CH - CH_2 R'$ 

RSH -> RS - CH2 - CH2 - CH2R' + RS.

(前記式中、RおよびR'はアルキル基等の有機基であ

ポリエンとしては、ポリアリルエーテル化合物、ポリア リルエステル化合物が挙げられる。ポリアリルエーテル 10 化合物の例としては、置換、未置換のアリルアルコール にエポキシ化合物(エチレンオキサイド、プロピレンオ キサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、 シクロヘキセンオキサイド、エピハロヒドリン、アリル グリシジルエーテル等)を付加した化合物が挙げられ る。これらのうち好ましいものは、置換、未置換のアリ ルアルコールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサ イドを付加した化合物である。

【0035】ポリアリルエステル化合物としては、アリ ルアルコールまたは上記のポリアリルエーテル化合物と 20 カルボン酸との反応生成物が挙げられる。カルボン酸の 例としては、脂肪族、脂環式、および芳香族系のモノお よびポリカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、オク タン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、安息 香酸などのモノカルボン酸、(炭素数1~20):アジ ピン酸、フタル酸などのジカルボン酸等〕が挙げられ る。これらのうち好ましいものは、ポリアリルエーテル 化合物とポリカルボン酸の反応生成物である。

【0036】ポリチオールとしては、液状ポリサルファ イド:脂肪族、脂環式、および芳香族系のポリチオール 30 化合物:メルカプトカルボン酸エステルが挙げられる。 液状ポリサルファイドとしては、チオコールLPシリー ズ〔東レチオコール(株)〕が挙げられる。このうち好 ましいものは平均分子量が400以下のものである。脂 肪族、脂環式および芳香族系のポリチオール化合物の例 としては、メタン (ジ) チオール、エタン (ジ) チオー ルが挙げられる。メルカプトカルボン酸エステルとして はメルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル 化反応またはメルカプトカルボン酸アルキルエステルと 多価アルコールとのエステル交換反応により得られる化 40 合物が挙げられる。

【0037】メルカプトカルボン酸の例としては、2-メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸が挙げら れる。多価アルコールの例としては、エチレングリコー ル、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリ スリトール、ショ糖およびこれらのアルキレンオキサオ ド付加物(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド 付加物、ブチレンオキサイド付加物)等が挙げられる。 多価アルコールとして好ましいものは、3価以上の多価 \*のである。

【0038】メルカプトカルボン酸アルキルエステルの 例としては、2-メルカプト酢酸エチルエステル、3-メルカプトプロピオン酸メチルエステル等が挙げられ る。ポリチオールのうちで好ましいものは、液状ポリサ ルファイドおよびメルカプトカルボン酸エステルであ る。ポリエチレン/ポリチオールの反応混合物の重合開 始剤としては、不飽和カルボン酸エステルの重合につい て示したものと同様のものが用いられる。

【0039】熱重合反応を生起する重合性化合物として は、ポリウレタンを形成するポリイソシアネートとポリ オールおよび/または架橋剤との組合せおよびその予備 重合物を挙げることができる。ポリオールとしては、 「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(日本工業新聞社発 行) 99頁~117頁記載のポリオールが挙げられ、そ れらのうちアルキレンオキサイド(エチレンオキサイ ド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフランなど) を重合して形成した融点が10℃以下のポリオキシアル

キレンポリオールが好ましい。

【0040】この場合、オキシアルキレン基は、単独で あっても2種以上であっても良い。特にエチレンオキシ ドとプロピレンオキシドを共重合して形成したポリオキ シアルキレンポリオールが好ましい。また、ポリオキシ アルキレンポリオールは2種以上の混合物であっても良 い。ポリオキシアルキレンポリオールの融点は通常10 ℃以下、好ましくは0℃~-60℃である。融点が10 ℃を超えるとその結晶性のためイオン伝導度が低下す る。ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価は通常 84以下、好ましくは60以下である。水酸基価が84 を超えると固体電解質のイオン伝導度が低くなる。

【0041】ポリイソシアネートとしては、前述の書籍 90頁~98頁記載のポリイソシアネートのうち、トリ レンジイソシアネート、4,4'ーメタフェニレンジイ ソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれ らのプレポリマーが好ましい。NCO基の含有割合は、 通常、48% (重量%)以下、好ましくは40%以下で ある。NCO基含有割合が48%を超えると固体電解質 のイオン伝導度が低くなる。架橋剤としては前述の書籍 122頁~123頁記載の架橋剤のうち多価アルコール 類、多価アミン類のほか水も使用できる。このうちエチ レングリコールなどの多価アルコール類が好ましい。ポ リオールおよび/または架橋剤とポリイソシアネートは 必要により触媒の存在下で重付加反応を起こしてポリウ アルコールでアルキレンオキサイド付加物を含まないも\*50 レタンを与える。この場合、触媒としてはポリウレタン の合成に慣用されているものが挙げられ、その具体例と しては、トリエチレンジアミン、スタナスオクトエート 等がある。ポリエン/ポリチオール混合物の反応および ウレタン化反応を用いて固体電解質を形成する際に用い られる電解液としては、不飽和カルボン酸エステルの重 合反応により固体電解質を形成する場合に示した電解液 と同様のものが用いられる。

【0042】本発明の固体電解質を得る場合に用いる非 水電解液には、非水電解液の表面張力を下げて、隔膜あ るいは活物質への浸透を向上させる浸漬助剤を添加する のが好ましい。このような浸漬助剤としては、シリコン オイル、シリコンーアルキレンオキサイド付加物等のシ リコン誘導体 : ポリプロピレンオキシド誘導体 : パーフ ルオロアルキルスルホン酸塩;パーフルオロアルキル第 4級アンモニウムヨウ化物、パーフルオロアルキルポリ オキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル 等のフッ素化誘導体が挙げられる。これらのうち好まし いものはシリコン誘導体およびフッ素誘導体である。こ の浸漬助剤は、固体電解質中、通常、0.1~10重量 %、好ましくは、0.5~5重量%である。この範囲外 20 では経済的な浸漬効果は得られない。本発明の固体電解 質の形成は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好まし く、この場合には、大気中で製造する場合に比べてイオ ン伝導度、強度の点で優れた固体電解質が得られる。 【0043】電解質塩としては、非水電池に用いること ができるものであれば特に制限はないが、例えば、Li BR4 (Rはフェニル基、アルキル基)、LiPF6、L iSbF6, LiAsF6, LiBF4, LiC1O4, L iCF3SO3, LiN(CF3SO2)2, LiC(CF3  $SO_2$ ) 3, LiN ( $C_2F_5SO_2$ ) 2, LiN ( $C_2F_5S$  30 O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiAICl<sub>4</sub>, リチウムテトラキス[3, 5] ービス (トリフルオロメチル) フェニル〕 ボレート等の 単独あるいは混合物を例示することができる。好ましく はLiPF6、LiBF4、LiN(CF3SO2)2がイ オン伝導性、安全性等の点で好ましい。

【0044】非水溶媒としては、カーボネート溶媒(プ ロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチ ルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチル カーボネート等)、アミド溶媒(N-メチルホルムアミ ド、N-エチルホルムアミド等)、ラクトン溶媒 ( $\gamma-40$ ブチロラクトン、ケーバレロラクトン、σーバレロラク トン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン 等)、アルコール溶媒(エチレングリコール、プロピレ ングリコール、グリセリン、メチルセルソルブ、1,2 ープタンジオール、1,3ープタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレン グリコールシクロヘキサンジオール、キシレンフリコー ル等)、エーテル溶媒(メチラール、1,2-ジメトキ シエタン、1,2-ジエトキシエタン、1-エトキシー 2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテ 50 ヤーバーで塗布、乾燥し、ロールプレスで厚みを調節し

14

ル等)、ニトリル溶媒(ベンゾニトリル、アセトニトリ ル、3-メトキシプロピオニトリルなど)、燐酸類およ び燐酸エステル溶媒(正燐酸、メタ燐酸、ピロ燐酸、ポ リ燐酸、亜燐酸、トリメチルフォスフェート等)、2-イミダゾリジノン類(1、3-ジメチル-2-イミダゾ リジノン等)、ピロリドン類、スルホラン溶媒(スルホ ラン、テトラメチレンスルホラン等)、フラン溶媒(テ トラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン等)、ジオキソラ ン、ジオキサン、ジクロロエタン等の単独あるいは2種 類以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましい ものはカーボネート溶媒、エーテル溶媒、フラン溶媒で ある。

【0045】本発明のポリマー電池では短絡防止のた め、セパレータを用いることもできる。セパレータとし ては例えば、ガラス、ポリエステル、ポリエチレン、ポ リプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等を単独ま たは2種類以上の材質から選ばれる不織布、織布が挙げ られる。本発明の薄型電池の電極活物質としては、正極 活物質として、MnO2、Mn2O3、CoO2、Ni O2, V2O5, V3O8, Cr2O3, Fe2 (SO4)3, F e2 (MoO2) 3, Fe2 (WO2) 3, TiS2, Mo S2、LiCoO2、LiNiO2、LiMn2O4等の遷 移金属カルコゲン化合物、S. J. Visco, eta 1., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1 90, 185 (1990) に示されるようなスルフィド 化合物、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェ ン、ポリアルキルチオフェン、ポリカルバゾール、ポリ アズレン、ポリジフェニールベンジジジン、ポリピリジ ン等の導電性高分子、炭素体を例示することができる。 【0046】負極活物質としてはLi、Na等のアルカ リ金属、Li-Al、Li-Pb、Li-Si等のLi 合金、ポリアセチレン、ポリピリジン、ポリチオフェ ン、ポリアルキルチオフェン、ポリフェニレン等の導電 性高分子、天然黒鉛や、石炭コークス、石油コークス、 有機化合物を原料とした熱分解炭素、天然高分子および 合成高分子を焼成することにより得られる炭素体等の炭 素材料が用いられ、サイクル寿命、エネルギー密度の点 で炭素材料が最も好ましい。本発明の薄型電池における 電池要素は、正極および負極を固体電解質を介して順次 積層されたもの、正極シート電極と負極シート電極とを 固体電解質を介して偏平型に巻いたものいずれにおいて も効果が高い。

[0047]

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。

【0048】実施例1

V2O590重量部とポリアニリン10重量部をNーメチ ルピロリドンに溶解した溶液に入れ、撹拌、分散して正 極塗工液を作製した。正極塗工液をA1箔の両面にワイ

て正極を作製した。天然黒鉛45重量部とフリュードコ ークスを2500℃で焼成したものを45重量部、ポリ 弗化ビニリデンを10重量部それぞれを秤量し、N-メ チルピロリドンを加えてペースト状にしたものを、銅箔 の両面に塗布し、乾燥し、ロールプレスで厚みを調節し て負極を作製した。正極を端子部を残して電極活物質部 分が40mm×60mm (図1) になるように打ち抜 き、負極も電極活物質部分が42mm×62mm(図 2) になるように打ち抜いた。1.2MLiPF6をエ チレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチ 10 ルカーボネートを5:2:3の体積比で混合した溶液に 溶解した電解液およびこの電解液86重量部、エトキシ ジエチレングリコールアクリレート13.7重量部、ト リメチロールプロパントリアクリレートを0.25重量 部、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.05重量部 を混合して固体電解質プレ溶液を作製した。固体電解質 プレ溶液を正極および負極に十分にしみ込ませ、ワイヤ ーバーで不要なゲル状高分子固体電解質プレ溶液を除去 して紫外線を照射し、電極とゲル状高分子固体電解質を 複合化した。ゲル状高分子固体電解質を複合化した正極 20 3枚と負極4枚を交互に積層して電池要素とした。この 電池要素の厚みは1.6mmであった。この電池要素を 図3に示すように厚み40μm、幅64mm、長さ12 Ommのポリエステルフィルムで包み、ポリエステルフ ィルムの端をポリイミドテープで貼り、固定した。各正 極の端子を束ねて正極外部引き出し端子を超音波溶接し\*

\*た。各負極の端子を束ねて負極外部引き出し端子を抵抗 溶接した。外装材として厚さ125μmのポリエチレン /アルミニウム/ポリエステルラミネートフィルムを封 筒状に加工し、上記合成樹脂フィルムで包んだ電池要素 を挿入し、真空ヒートシールにより図4に示すような薄 型電池を作製した。作製した薄型電池を500mA、 3.7V、3時間の定電流定電圧充電と500mAで

16

2.5 Vまでの定電流放電を3回繰り返した後、充電状態で、温度60℃、湿度90%の恒温高湿の条件に3日間保存した。保存後の薄型電池内の膨らみの有無を調べた。また、保存後、再度同じ条件で充放電を行い、保存後の放電容量を測定した。保存後の放電容量が保存前の90%以下になったものを容量不良とした。表1に同じ条件で作製した電池10個に対する薄型電池内の膨らみがあった薄型電池の数を示した。

### 【0049】比較例1

実施例1において電池要素をポリエステルフィルムで包 まない以外は同様にして薄型電池を作製し、試験を行っ た。表1に結果を示した。

#### ) 【0050】比較例2

実施例1において、電池要素を厚み50μm、幅64mm、長さ42mmのポリエステルフィルム2枚で挟んで封筒状に加工した外装材に挿入する以外は同様にして薄型電池を作製し、試験を行った。結果を表1に示した。【0051】

# 【表1】

	膨らんだ尊型電池の数	容量不良が生じた蒋型電池の数		
実施例1	0	0		
比較例1	3	4		
比較例 2	1	2		

#### 【0052】実施例2

実施例1で塗工、プレスした正極を幅40mmにスリットし、同様に実施例1で塗工、プレスした負極を幅42mmにスリットした。正極、負極、セパレータにゲル状固体電解質プレ溶液2をしみ込ませながら、負極/セパ 40レータ/正極/セパレータの順にして偏平型に巻き取り、幅30mm、高さ44mm、厚さ5.6mmの巻物にし、60℃で30分放置し、ゲル化を行い電池要素とした。ゲル状固体電解質プレ溶液2は1.2MLiN(CF₃SO₂)₃をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートを5:2:3の体積比で混合した溶液に溶解した電解液およびこの電解液86重量部、エトキシジエチレングリコールアクリレート13.6重量%、トリメチロールプロパントリアクリレートを0.35重量部、ビス(4-t-ブチルシクロ※50

※ヘキシル)パーオキシジカーボネートを0.05重量部を混合したものを用いた。セパレータにはポリエチレン 微多孔膜を用いた。電池要素を厚さ25μm、幅55mm、長さ120mmのポリプロピレンフィルムで巻き、

ボリプロピレンフィルムの端をテフロンテープで貼り、固定した。これを角型電池スチール缶に挿入し、レーザー溶接により封止を行い薄型電池を作製した。この薄型電池を500mAで3.7Vまで3時間定電流定電圧充電を行い、500mAで2.5Vまで定電流放電を行った。充放電を繰り返して放電容量を測定したところ、10サイクル目が710mAh、100サイクル目が680mAh、500サイクル目が650mAhであった。【0053】実施例3

LiCoO243重量部、ポリ弗化ビニリデン3重量 部、グラファイト2重量部、アセチレンブラック2重量 17

部に50重量部のN-メチルピロリドンを混合してペー スト状にして正極塗工液を作製した。正極塗工液をA1 エキスタンドメタルに塗布、乾燥し、ロールプレスで厚 みを調節して正極を作製した。この正極を実施例1と同 じ形状に打ち抜いた。天然黒鉛45重量部とフリュード コークスを2500℃で焼成したものを45重量部、ポ リ弗化ビニリデンを10重量部それぞれ秤量し、N-メ チルピロリドンを加えてペースト状にしたものを、銅工 キスパンドメタルに塗布し、乾燥し、ロールプレスで厚 みを調節して負極を作製した。端子部を残して電極活物 10 質部分が40mm×60mmになるように正極を打ち抜 き、負極も電極活物質部分が42mm×62mmになる ように打ち抜いた。この正極および負極を実施例1と同 様にしてゲル状高分子固体電解質と電極とを複合化し た。ゲル状高分子固体電解質を複合化した負極をゲル状 高分子固体電解質と複合した正極各1枚を貼りあわし電 池要素とした。この電池要素の厚みはO. 45mmであ った。電池要素を実施例1と同様にポリエステルフィル ムで包み、実装して薄型電池を作製した。作製した薄型 電池を100mA、4.2V、3時間の定電流定電圧充 20 電と100mAで2.8Vまでの定電流放電を10回繰 り返した。10サイクル後の薄型電池のエネルギー密度 を表2に示す。

### 【0054】実施例4

実施例3において正極5枚と負極6を積層して電池要素 とした以外は実施例3と同様にして薄型電池を作製し た。作製した薄型電池を500mA、4.2V、3時間 の定電流定電圧充電と500mAで2.8Vまでの定電 流放電を10回繰り返した。10サイクル後の薄型電池 のエネルギー密度を表2に示す。

#### 【0055】実施例5

実施例4において厚さ10μm、幅67mm、長さ20 0mmのポリエチレンフィルムを電池要素に巻きつけ \* 18

\*た。はみ出している端子と反対側の側面のポリエチレン フィルムは加熱溶融により側面に貼りつかせた。その他 は実施例4と同様にして薄型電池を作製してエネルギー 密度を測定した。結果を表2に示す。

[0056]

#### 【表2】

	エネルギー密度
実施例3	54mAh/cm³
実施例4	79mAh/cm³
実施例 5	77mAh/cm³

#### 【0057】比較例3

実施例4において電池要素をポリエチレンフィルムで包 まない以外は実施例4と同様にして薄型電池を作製し

### 【0058】実施例6

実施例4において実施例4で用いるゲル状高分子固体電 解質と接触すると20%以上膨潤するポリ塩化ビニルを ポリエステルフィルムに代えて用いる以外は実施例4と 同様に薄型電池を作製した。

【0059】〔屈曲試験後のエネルギー密度の測定〕直 径6mmのガラス棒を実施例4、5、6、比較例3で作 製した薄型電池のほぼ中央に横たえ、ガラス棒に沿っ て、90°薄型電池を折り曲げた。その後、実施例4と 同様の条件で充放電を行いエネルギー密度を測定した。

30 結果を表3に示した。

[0060]

【表3】

	エネルギー	一密度
	10サイクル目	100サイクル目
実施例4	78mAh/cm³	76mAh/cm³
実施例5	79mAh/cm³	76mAh/cm³
実施例6	69mAh/cm²	52mAh/cm³
比較例3	55mAh/cm³	38mAh/cm³

【0061】実施例7

分子量3000のポリエチレンオキシドトリオール10 0重量部、ジブチル錫ジラウレート0.06重量部、ト リレン-2,4-ジイソシアネート8.5重量部、Li※50 を高分子固体電解質シートを介して交互に積層し、各正

※BF45.4 重量部をメチルエチルケトンに溶解したも のを80℃、3日間加熱して高分子固体電解質シートを 作製した。実施例4で作製した正極5枚および負極6枚

6/15/06, EAST Version: 2.0.3.0

19

極を超音波溶接により溶接して正極端子を接続した。各 負極を抵抗溶接により溶接した。封止材にポリエステル /アルミニウム/ポリエチレン積層フィルムを用いて、 電池を作製した。この電池を60℃で充放電を行った。 充電は100mAhで4.2 Vまで10時間定電流定電 圧充電を行った。放電を100mAで2.8 Vまで放電 を行った。充放電10サイクル目、100サイクル目の 放電容量は、520mAh、501mAhであった。 【0062】

#### 【効果】1. 請求項1および2

封止部を固体電解質で汚染することなく封止を完全にすることができるため、保存特性の良く、折り曲げ等の外力に対しても電池性能を低下させることのない偏平型電池を提供することができる。

#### 2. 請求項3

エネルギー密度の高い偏平型電池を提供することができる。

#### 3. 請求項4

封止部を固体電解質で汚染することなく封止を完全にすることができるため、保存特性の良く、折り曲げ等の外 20 力に対しても電池性能を低下させることなく、エネルギー密度の高い偏平型電池を提供することができる。

#### 4. 請求項5、6および7

合成樹脂フィルムの使用量が少なくかつ電池要素を完全 に包み固定することができるため、封止部を固体電解質 で汚染することなく封止を完全にすることができるた め、保存特性の良く、折り曲げ等の外力に対しても電池 性能を低下させることなく、エネルギー密度の高い偏平 型電池を提供することができる。

#### 【0063】5. 請求項8

生産性が向上し、保存特性の良く、折り曲げ等の外力に 対しても電池性能を低下させることなく、エネルギー密 度の高い偏平型電池を提供することができる。

#### 6. 請求項9

折り曲げ等の外力に対しても電池要素のずれが生じるこ

となく固定ができるため、保存特性の良く、折り曲げ等 の外力に対しても電池性能を低下させない偏平型電池を 提供することができる。

20

#### 7. 請求項10

保存特性の良く、折り曲げ等の外力に対しても電池性能 を低下させない偏平型電池を提供することができる。

#### 8. 請求項11

簡便に封止を行うことができるため、生産性が向上する。

#### 10 9. 請求項12

生産性が向上するとともに薄く、柔軟性があり、保存性が良い高エネルギー密度薄型電池を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の正極の模式図である。

【図2】実施例1の負極の模式図である。

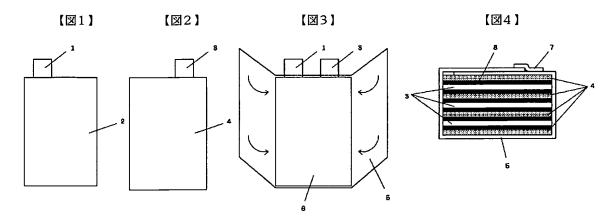
【図3】実施例1の電池を構成する電極端子部、電池要素およびポリエステルフィルムの模式図である。

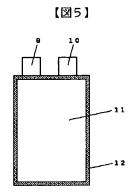
【図4】図3の電池要素を同図のポリエステルフィルムで包んだ実施例1の電池の模式図である。

20 【図5】図4の電池を封筒状外装材中に挿入してヒート シールした実施例1の電池の模式図である。

# 【符号の説明】

- 1 正極端子部
- 2 正極活物質層
- 3 負極端子部
- 4 負極活物質層
- 5 ポリエステルフィルム
- 6 電池要素
- 7 ポリイミドテープ
- 30 8 固体電解質
  - 9 正極外部引出し端子
  - 10 負極外部引出し端子
  - 11 外装材
  - 12 封止部





フロントページの続き

(72)発明者 藤井 俊茂 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内